# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-232002

(43) Date of publication of application: 05.09.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40 H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number: 08-032460

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing:

20.02.1996

(72)Inventor: KOMARU TOKUO

TANIZAKI HIROAKI NAGAMINE MASAYUKI

# (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain the destruction of an electrode following a charging/discharging cycle. to improve high capacity, long time reliability, and battery capacity, by constituting a battery of a positive electrode composed of a metallic oxide containing Li and Ni, a negative electrode composed of iron oxide doping/ dedoping the Li and a nonaqueous electrolyte. SOLUTION: Slurry; wherein a positive electrode mixture, obtained by mixing (a metallic oxide containing the Li and Ni in a formula LiNixM(1-x)O2 (0.5≤x≤0.95, M: transition metals and/or Al), a conductive agent, and a binding agent), is dispersed in a solvent; is dried and powdered, and then compressedly formed together with a carrier to obtain a positive electrode 1. The positive electrode 1 is put into an aluminum clad can 3, and thereon a separator 4 is placed to inject a nonaqueous electrolyte. Then, a negative electrode 2; composed of iron oxide for doping/dedoping the Li, the conductive agent, and the binding agent; is placed onto the separator 4 to be sealed by an insulating gasket 5 and an anode cup 6.



Partial translation of JP A Hei 9-232002 entitled "Non-aqueous electrolyte secondary battery"

[0011]

In the non-aqueous electrolyte secondary battery according to the invention, the crystal lattice of the iron oxide used in the negative electrode expands upon charge and contracts upon discharge, while the crystal lattice of the lithium nickel based oxide used in the positive electrode contracts upon charge and expands upon discharge. Therefore, the expansion and contraction of these crystal lattices are lessened. Also, there is not so much change in the total volume of the positive electrode and the negative electrode between charge and discharge. For these reasons, electrode destruction caused by charge/discharge cycles is suppressed, and a long cycle life can be achieved.

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-232002

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

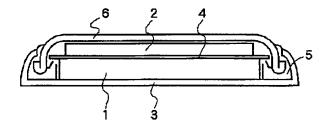
(51) Int.C1.6		識別記号	庁内整理番号	FΙ			ŧ	支術表示體	斯所
H01M 1	0/40			H01M	10/40	:	Z		
	4/02				4/02		С		
						]	D		
4/58				4/58					
				<b>審查請求</b>	未請求	請求項の数2	OL	(全 6 ]	頁)
(21)出願番号		特顯平8-32460		(71)出顧人		85 株式会社			
(22)出顧日		平成8年(1996)2月20日		(70) \$\forall \text{pix -4}	東京都品	品川区北品川6	「目7看	35号	
	·			(72)発明者 小丸 <b>篤雄</b> 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地 -1 株式会社ソニー・エナジー・テック 内					
÷				(72)発明者	福島県郡	尊章 郡山市日和田町7 朱式会社ソニー			
			-	(74)代理人	、弁理士	小池 晃 (3	<b>作2名)</b>		
							Ą	段終頁に続	ŧ<

# (54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

# (57)【要約】

【課題】 充放電サイクルの進行に伴う電極の破壊を抑制し、長いサイクル寿命を実現させ、電池の高容量化を図り、長期信頼性と安全性を兼ね備えた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 少なくともリチウムとニッケルを含む金属酸化物からなる正極1と、リチウムをドープ、脱ドープする鉄酸化物からなる負極2と、非水電解液とからなる。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともリチウムとニッケルを含む金 属酸化物からなる正極と、リチウムをドープ、脱ドープ する鉄酸化物からなる負極と、非水電解液とからなるこ とを特徴とする非水電解液二次電池。

1

【請求項2】 金属酸化物がLiNix M(L-x) O 2 (0. 5≦x≦0. 95、Mは遷移金属及びA1の中 から選択された少なくとも1種)であることを特徴とす る請求項1に記載の非水電解液二次電池。

### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ポータブル用電子 機器の電源等に用いられるリチウムイオン二次電池に関 するものである。

### [0002]

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩によ り、電子機器の小型化、軽量化、高性能化が進み、これ ら電子機器には、エネルギー密度の高い二次電池が要求 されている。従来、これら電子機器に使用される二次電 池としてニッケル・カドミウム電池や鉛電池などが挙げ られるが、これら電池では、エネルギー密度が高い電池 を得るという点で不十分であった。

【0003】このような状況下で、負極にリチウムやリ チウム合金、また正極にリチウムコバルト複合酸化物な どのリチウム複合酸化物を用いた非水電解液二次電池の 研究・開発が行われている。このリチウム二次電池は、 髙エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量とい う優れた特性を有する。しかしながら、リチウム二次電 池は、充放電時に金属リチウムの溶解、析出を伴うた め、充電時に負極に析出したリチウムがデンドライト状 30 に結晶成長して正極に達する、即ち内部ショートに至る 可能性がある。また、この確率は、充放電サイクルの進 行に伴って増加する傾向が見られ、安全性や信頼性の点 から好ましくなく、実用化への大きな障害となってい

【0004】このような金属系リチウムを負極とするリ チウム二次電池の持つ問題点を克服した電池系として、 リチウムイオン二次電池がある。この電池は、リチウム イオンが正極と負極とを行き来するいわゆるロッキング チェアー型の電池システムであり、負極材料中にリチウ 40 ムイオンを格納することが出来るので金属リチウムを析 出することがない。したがって、良好な充放電サイクル 特性や安全性を示す。また、このリチウムイオン二次電 池は、リチウム二次電池に比べ、急速充放電特性や低温 特性にも優れている。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】現在、実用化されてい るリチウムイオン電池には、正極にリチウムコバルト酸 化物を用い、負極に炭素材料を用いたもの等があり、こ れらは、4 V級の作動電圧を示す。しかしながら、ポー 50 が実現できる。

タブル用電源としては、今後の電子技術の進歩により電 子機器の駆動電圧が低下していくことが予想されてお り、これに伴い3 V級、2 V級といった現在のリチウム イオン二次電池よりも低い作動電圧を有した電池システ ムが要求されている。

【0006】前記電池システムの負極材料には、使用可 能な材料が種々報告されているが、特に資源として存在 量が多いことから、鉄酸化物が注目されている。特開平 3-112070号公報においては、負極材料に鉄酸化 10 物を使用し、正極材料にLiCoO2 (リチウム・コバ ルト酸化物)、またはLiMn2O4(リチウム・マンガ ン酸化物)を用いたリチウムイオン二次電池が提案され ている。

【0007】しかしながら、負極に鉄酸化物を、正極に リチウム・コバルト酸化物を用いた電池では、4.2V 定電圧電流での放電容量が135mAh/gと大きく、 比較的大きな電池容量が得られるものの、サイクルの進 行に伴って電極の破壊が起こり、充分なサイクル寿命が 得られなかった。正極にリチウム・コバルト酸化物、負 極に鉄酸化物を用いた二次電池においては、鉄酸化物が 充電時に膨張、放電時に収縮するのに対し、正極のリチ ウム・コバルト酸化物も同様に充電時に大きく膨張、放 電時に収縮するため、充電時における正極と負極のぶつ かり合いがあり、サイクルの進行に伴って電極の破壊が 起こる。

【0008】また、マンガンはコバルトに比べ資源的に 豊富であるが、正極にリチウム・マンガン酸化物を用い た電池では、4.2 V定電圧電流での放電容量が120 mAh/gと小さく、電池容量の点で満足できるもので

【0009】本発明は、上述のような問題点に鑑みてな されたものであり、充放電サイクルの進行に伴う電極の 破壊を抑制し、長いサイクル寿命を実現させ、電池の高 容量化を図り、長期信頼性と高い電池容量を兼ね備えた 安全性の高い非水電解液二次電池の提供を目的とする。 [0010]

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解液 二次電池は、少なくともリチウムとニッケルを含む金属 酸化物からなる正極と、リチウムをドープ、脱ドープす る鉄酸化物からなる負極と、非水電解液とからなること を特徴とする。

【0011】本発明に係る非水電解液二次電池において は、負極に用いた鉄酸化物の結晶格子が充電時に膨張、 放電時に収縮するのに対し、正極に用いたリチウム・ニ ッケル系酸化物の結晶格子が充電時に収縮、放電時に膨 張するので、互いの結晶格子の膨張・収縮が緩和され る。また、充放電における正極と負極の総体積がそれほ ど変わらない。これらのことにより、充放電サイクルの 進行に伴う電極の破壊が抑制されて、長いサイクル寿命 3

【0012】さらに、リチウム・ニッケル系酸化物は、リチウム・コバルト酸化物やリチウム・マンガン酸化物より単位重量当たりの容量が大きいため、電池の高容量化が可能となる。また、ニッケルは、コバルトに比べ資源的にも豊富であるのであるため、工業的価値が大きい。

#### [0013]

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解液二次電池は、リチウムを含有し、少なくともNiを含むリチウム・ニッケル系金属酸化物からなる正極と、リチウムをドープ、脱ドープする鉄酸化物からなる負極と、非水電解液とからなる。

【0014】上記リチウム・ニッケル系酸化物からなる正極は、 $LiNi_xM_{G-2}$   $O_2$  ( $0.5 \le x \le 0.9$ 5)と表されるとき、Mは遷移金属及びA1の中から選択された少なくとも1種であることが好ましい。遷移金属としては、Co、Mn、Fe、Ti、Vがさらに好ましい。

【0015】LiNi $_x$ M $_{G-2}$ O $_2$ において、0.95  $\leq x \leq 1$  の場合(LiNiO $_2$ を含む)には、充電電圧をリチウム参照極基準で4.1 Vに規制するのが望ましい。これは、4.1 Vから4.2 Vの電位領域でLiNiO $_2$ の結晶構造が変化するため、充放電サイクルを繰り返すとその充電容量が著しく減衰するためである。

【0016】また、負極材料である鉄酸化物としては、FeO、Fe2O3、Fe3O4が代表的である。さらにその結晶系としては、 $\alpha$ -Fe2O3、 $\gamma$ -Fe2O3、 $\eta$ -Fe2O3があり、調整方法や条件出発物質等により様々な結晶形態が得られる。その中でも、 $\alpha$ -Fe2O3は、LixFe2O3の組成式において0 $\leq$ x $\leq$ 6のリチウムをドープ、脱ドープすることが可能であり、大容量が期待できる。

【0017】非水電解液としては、リチウム塩を電解質 とし、これを有機溶媒に溶解した電解液が用いられる。 ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではない が、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボ ネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネ ート、メチルプロピルカーボネート、ジエチルカーボネ ート、1,2ージメトキシエタン、1,2ージエトキシ エタン、yーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、 1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソ ラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラ ン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の単独もしく は二種類以上の混合溶媒が使用できる。電解質として は、この種の電池に用いられるものであれば一種類以上 混合し使用可能であり、LiPFιが好適であるが、L iClO4, LiAsF6, LiBF4, LiB (C 6 H5) 4, CH3 SO3 Li, CF3 SO3 Li, Li C 1、LiBr等も使用可能である。

【0018】ところで、図1に示すように、リチウム・ 50 部、導電剤としてニッケル粉末9重量部、結着剤として

ニッケル系酸化物(LixNiOz)は、リチウムを脱ド ープ(充電)すると収縮、ドープ(放電)すると膨張 し、リチウム・コバルト酸化物(LixCoO2)は、そ の反対にリチウムを脱ドープ(充電)すると膨張、ドー プ(放電)すると収縮する。一方、図2に示すように、 負極である鉄酸化物(LixFe2O3)は、脱ドープ (放電) すると収縮、ドープ (充電) すると膨張する。 【0019】そのため、リチウム・コバルト酸化物を正 極とする時には、負極である鉄酸化物用の結晶格子の膨 張・収縮と同様の現象を示すため、充放電サイクルの進 行に伴って電極の破壊が進行しやすい。一方、リチウム ニッケル系酸化物を正極とする時には、負極である鉄 酸化物の結晶格子の膨張・収縮と反対の現象を示すた め、互いの結晶格子の膨張・収縮を緩和して充放電サイ クルの進行に伴う電極の破壊が起こらず、その結果長い サイクル寿命が可能となる。

【0020】また、リチウム・ニッケル系酸化物は、リチウム・コバルト酸化物が $Li_xCoO_2$ の組成において 0.  $4 \le x \le 1$ の範囲でドープ・脱ドープ可能であるのに対し、 $Li_xNiO_2$ の組成において  $0 \le x \le 1$ の範囲でリチウムをドープ、脱ドープ可能である。そのため、リチウム・ニッケル系酸化物を正極材料に用いた場合には、4.2 V定電圧充電での充電容量が  $150 \sim 220$  mAh/gと大きく、リチウム・コバルト酸化物を用いた場合よりも大きな電池容量を得ることが可能となる。【0021】また、ニッケルは、コバルトに比べ資源的にも豊富であるのであるため、工業的価値が大きい。【0022】

【実施例】以下、本発明に係る非水電解液二次電池の好 適な実施例を図面を参照しながら説明する。なお、本発 明は、本実施例に限定されるものではないことは云うま でもない。

# 【0023】 実施例1

本実施例で作製したコイン型リチウムイオン二次電池を図3に示す。まず、この電池の正極1は、次のようにして作製した。水酸化リチウム1モルと硝酸ニッケル1モルを混合し、空気中、800℃で6時間焼成し、LiNiO₂を合成した。得られたLiNiO₂を粒径5μmに粉砕し、これを正極活物質として91重量部、導電剤としてグラファイトを6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部混合して正極合剤とし、これを溶剤であるNーメチルピロリドンに分散させてスラリー(ペースト状)にした。そして、この正極合剤スラリーを乾燥、粉砕後、アルミメッシュとともに圧縮成形し、正極1を作製した。

5

ポリフッ化ビニリデンを3重量部混合して負極合剤と し、これを溶剤であるNーメチルピロリドンに分散させ てスラリー (ペースト状) にした。そして、この負極合 剤スラリーを乾燥、粉砕後、ステンレスメッシュととも に圧縮成形し、負極2を作製した。

【0025】次いで、図3に示すように、正極1をアル ミクラッドカン3に入れ、その上にポリプロピレン多孔 膜のセパレータ4を置き電解液を注入した。電解液は、 エチレンカーボネートと、ジエチレンカーボネートの等 容量混合溶媒中に、電解質としてLiPF。を1mol /1の割合で溶解したものを使用した。続いて負極2を セパレータ4の上に入れ、絶縁ガスケット5とアノード カップ6で封口した。これをかしめて電池内の気密性を 保持させ、コイン型電池(実施例1)を作製した。

## 【0026】実施例2

正極活物質にLiNio7 Coo2 Alo1 O2を用いた以 外は、実施例1と同様にコイン型電池(実施例2)を作 製した。

【0027】正極活物質のLiNio.7 Coo.2 Alo.1 O2は、水酸化リチウム1モル、硝酸ニッケル0.7モ ル、酸化コバルト(III) 0.2モル、水酸化アルミ ニウム0.1モルを混合し、空気中、750℃で5時間 焼成して得た。これを粒径5μmに粉砕した。

## \*【0028】比較例1

正極活物質にLiCoO2を用いた以外は、実施例1と 同様にコイン型電池(比較例1)を作製した。

【0029】正極活物質のLiCoOzは、炭酸リチウ ムO. 5モルと酸化コバルト (III) を1モルを混合 し、空気中、900℃で5時間焼成して得た。これを粒 径5μmに粉砕した。

#### 【0030】比較例2

正極活物質にLiMn2O4を用いた以外は、実施例1と 同様にコイン型電池(比較例2)を作製した。

【0031】正極活物質のLiMn2O4は、炭酸リチウ ム0.5モルと二酸化マンガンを1モルを混合し、空気 中、850℃で3時間焼成して得た。これを粒径3 µ m に粉砕した。

【0032】実施例1、実施例2、比較例1、比較例2 の電池についてそれぞれサイクル試験を行った。サイク ル試験は、最大充電電圧3.7V、充電電流2mAの定 電流定電圧充電を60時間行った。なお、実施例1につ いては、最大充電電圧3.6 Vとしての充電も行った。 この初充電後に電池を解体し、リチウム参照極に対する 電位を測定した。その結果を表1に示す。

### [0033]

### 【表1】

	124 1 1	
	正極電圧	負極電圧
·	(V)	(V)
実施例1 (最大充電電圧3.7V)	4.2	0.5
実施例1(最大充電電圧3.6V)	4.1	0.5
実施例 2 (最大充電電圧3.7V)	4.2	0.5
比較例1(最大充電電圧3.7V)	4.2	0.5
比較例 2(最大充電電圧3.7V)	4.2	0.5

【0034】同様に、実施例1、実施例2、比較例1、 比較例2の電池についてそれぞれサイクル試験を行っ た。サイクル試験は、最大充電電圧3.7 V、充電電流 2mAの定電流定電圧充電を60時間行い、1mAの定 電流で終止電圧 0.5 Vまで放電を行った。なお、実施 例1においては、最大充電電圧3.6 Vとしての充電も 行った。その時のサイクル初期の放電曲線を図4に示 す。

【0035】正極活物質にLiNiO2を用いた実施例 1の電池においては、表1に示すように、初充電後の正 極電位が4.2Vであり、この時の正極活物質の単位重 量当たりの充電容量が240mAh/gであった。その 後の放電では、図4に示すように、100mAhの最も 大きな電池容量が得られた。

【0036】また、正極活物質にLiNia.7 Coa.2 A 1 o.1 Ozを用いた実施例2の電池においては、初充電後 の正極電位が4.2 Vであり、この時の正極活物質の単 位重量当たりの充電容量が200mAh/gであった。 その後の放電では、90mAhの大きな電池容量が得ら 50 がら、最大充電電圧3. 6Vとして充放電サイクルを行

れた。

【0037】一方、比較例1の電池は、正極活物質にL i C o O₂を用いているが、初充電後の正極電位が 4. 2 Vであり、この時の正極活物質の単位重量当たりの充 電容量が145mAh/gと小さいため、得られた初期 電池容量が78mAhと小さかった。

【0038】また、比較例2の電池は、正極活物質にL i Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いているが、初充電後の正極電位が4. 2 Vであり、この時の正極活物質の単位重量当たりの充 電容量が120mAh/gと更に小さいため、得られた 初期電池容量が62mAhと最も小さかった。

【0039】次に、前記充放電条件により、50サイク ルまで充放電を行ったときのサイクル数に対する電池容 量の変化を調べた。その結果を図5に示す。

【0040】最も容量が大きかった実施例1の電池で は、図5に示すように、最大充電電圧3.7 Vとして充 放電サイクルを行った時、正極活物質の劣化により、サ イクルの進行に伴う容量の低下が激しかった。しかしな った実施例1の電池では、良好なサイクル特性が得られた。最大充電電圧3.6 Vとして充放電サイクルを行った実施例1の電池では、表1及び図4に示すように、初充電後の正極電位は4.1 Vであり、正極電位4.2 Vの時に比べ、正極活物質の単位重量当たりの充電容量は215mAh/g、電池容量も90mAhとやや小さくなるが、充電電圧を低くすることにより正極活物質の劣化が抑制され、長いサイクル寿命が得られた。

7

【0.041】また、正極活物質に $LiNi_{0.7}$   $Co_{0.2}$   $Al_{0.1}$   $O_2$  を用いた実施例2の電池においても、正極に $LiNiO_2$  を用いた実施例1の電池とほぼ同等の電池容量と長いサイクル寿命が得られた。

【0042】一方、正極活物質にLiCoO₂を用いた 比較例1の電池では、サイクルの進行に伴う電池容量の 低下が大きく、電池性能の長期信頼性に欠けていた。

【0043】また、正極活物質に $LiMn_2O_4$ を用いた比較例2の電池では、実施例1、実施例2の正極活物質にリチウム・ニッケル系酸化物を用いた電池に比べると、サイクル寿命は短く、前記の通り、充分な電池容量が得られなかった。

【0044】以上の結果から明らかのように、負極に鉄酸化物を用いるリチウムイオン二次電池において、正極にリチウム・コバルト酸化物を用いた電池は、充放電サイクルに伴い電極の破壊が進むためサイクル寿命が短かった。また、正極にリチウム・マンガン酸化物を用いた電池は、充分な電池容量が得られなかった。このことから、リチウム・コバルト酸化物やリチウム・マンガン酸化物は、鉄酸化物を負極活物質に用いたリチウムイオン二次電池の正極活物質として不適当である。

【0045】一方、正極にリチウム・ニッケル系酸化物 30 (LiNi、Ma-2 O2)を用いた電池は、充放電サイクルの進行に伴う電極破壊が抑制できるため、長いサイ\*

\* クル寿命を得ることができ、かつ、リチウム・ニッケル 系酸化物の活物質単位重量当たりの放電容量が大きいこ とから、大きな電池容量を得ることが可能となる。

【0046】また、正極にリチウム・ニッケル系酸化物としてLiNiO₂を用いる場合には、充電電圧をリチウム参照極基準で4.1 Vに規制することによって、長いサイクル寿命が得られる。

## [0047]

【発明の効果】以上の説明からも明らかのように、本発 10 明の非水電解液二次電池においては、充放電サイクルの 進行に伴う電極の破壊を抑制して長いサイクル寿命を実 現させ、電池の高容量化を図り、長期信頼性と高い電池 容量を兼ね備え、安全性の高い非水電解液二次電池を得 ることができる。

【0048】また、本発明は、鉄酸化物を負極に用いた 電池システムにおいて、有用、実用的であり、その工業 的価値が大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】リチウムがドープされたリチウム・ニッケル酸 20 化物とリチウム・コバルト酸化物との結晶格子の体積変 化率を示す特性図である。

【図2】リチウムがドープされた鉄酸化物の結晶格子の 体積変化率を示す特性図である。

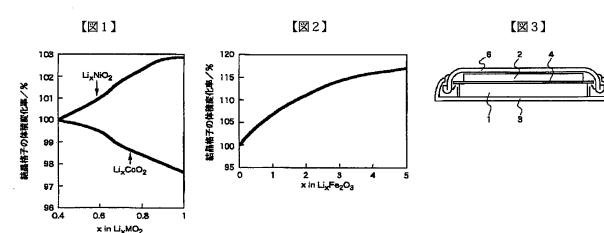
【図3】本発明を適用したコイン型リチウムイオン二次 電池の概略縦断面図である。

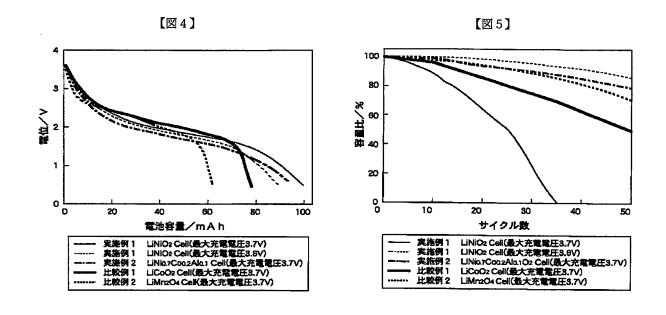
【図4】電池容量と電位の関係を示す特性図である。

【図5】サイクル数と容量比の関係を示す特性図である。

## 【符号の説明】

1 正極、2 負極、3 アルミクラッドカン、4 セパレーター、5 絶縁ガスケット、6 アノードカップ





## フロントページの続き

# (72)発明者 永峰 政幸

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地 -1 株式会社ソニー・エナジー・テック 内